

日 本 国 特 許
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1 9 9 9 年 1 0 月 2 2 日

出 願 番 号
Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 3 0 1 3 4 4 号

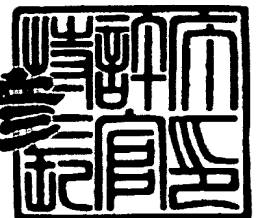
出 願 人
Applicant (s):

富士写真フイルム株式会社

2 0 0 0 年 3 月 2 4 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 1 9 5 2 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 FF826134Y

【提出日】 平成11年10月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G11B 5/82
G11B 5/85

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 臼杵 一幸

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100091971

【弁理士】

【氏名又は名称】 米澤 明

【選任した代理人】

【識別番号】 100088041

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 龍吉

【選任した代理人】

【識別番号】 100092495

【弁理士】

【氏名又は名称】 蛭川 昌信

【選任した代理人】

【識別番号】 100092509

【弁理士】

【氏名又は名称】 白井 博樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100095120

【弁理士】

【氏名又は名称】 内田 亘彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100095980

【弁理士】

【氏名又は名称】 菅井 英雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100094787

【弁理士】

【氏名又は名称】 青木 健二

【選任した代理人】

【識別番号】 100097777

【弁理士】

【氏名又は名称】 荻澤 弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014845

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800695

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フロッピーディスクを用いた磁気記録方式

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フロッピーディスクを用いた磁気記録方式において、可撓性支持体の少なくとも一方に強磁性金属薄膜、炭素保護膜を積層したフロッピーディスクを磁気記録媒体とするとともに、ヘッドまたはスライダー表面に炭素保護膜を設けたフロッピーディスク装置で磁気信号の記録再生を行うことを特徴としたフロッピーディスクを用いた磁気記録方式。

【請求項 2】 フロッピーディスクの炭素保護膜の硬度がヘッドまたはスライダー表面の炭素保護膜の硬度よりも低いことを特徴とする請求項 1 記載のフロッピーディスクを用いた磁気記録方式。

【請求項 3】 フロッピーディスクの炭素保護膜が炭素、水素、窒素を含有する炭素保護膜であり、ヘッドまたはスライダー表面の炭素保護膜が炭素、水素を含有する保護膜であることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載のフロッピーディスクを用いた磁気記録方式。

【請求項 4】 フロッピーディスクの炭素保護膜の微小硬度が 2 0 G p a から 4 0 G P a の範囲であり、ヘッドまたはスライダー表面の炭素保護膜の微小硬度が 3 0 G P a 以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のフロッピーディスクを用いた磁気記録方式。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は面記録密度が高く、十分な実用信頼性を有する大容量フロッピーディスクを用いた磁気記録方式に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

磁気テープ、ハードディスク等の磁気記録媒体においては、スパッタリング法や蒸着法等の真空成膜法によって作製した強磁性金属薄膜を記録層とする蒸着テープや金属薄膜型ハードディスク等の磁気記録媒体が実用化されている。このよ

うな磁気記録媒体では、高い磁気エネルギーが容易に得られ、さらに非磁性基板の表面を平滑にすることによって平滑な表面性を容易に達成できるため、スピング損失が少なく、高い電磁変換特性を得られるという特徴があるため高密度記録材料の製造方法に適している。特にスパッタリング法は蒸着法よりさらに磁気エネルギーを高めることができるため、ハードディスクの様な高い面記録密度が要求される磁気記録媒体に採用されている。

【0003】

一方、フロッピーディスク型の磁気記録媒体はハードディスクと比較して、対衝撃性に優れ、低コストであるために2HDクラスを中心に非常に広く使用されているが、さらに最近は薄層塗布技術を用いたZip（アイオメガ社）に代表されるような高密度磁気記録媒体も用いられている。このような磁気記録媒体では3000rpm程度の高速で記録再生を行うことによって、ハードディスクに近い高速の転送速度を達成している。しかしながら、その記録密度は未だハードディスクの1/20以下である。これはハードディスクのように磁性層をスパッタリング法で作製したフロッピーディスク型の磁気記録媒体が、未だ実用化には至っていないことが大きな要因である。

【0004】

これには様々な理由があるが、その理由の一つにこの様なフロッピーディスクを用いた磁気記録方式では十分な走行耐久性を確保し、実用信頼性を得ることが困難であることがあげられる。

スパッタリング法で磁性膜を作製するフロッピーディスクが従来の塗布法で作製されるフロッピーディスクよりも耐久性を確保するのが困難である理由は、塗布法で作製されるフロッピーディスクは磁性膜中に磁性粒子の他に硬質微粒子や潤滑剤を含有しているため潤滑性と耐摩耗性に優れるのに対し、スパッタリング法で作製されるフロッピーディスクの場合は磁性膜が摩耗しやすい金属薄膜であるためである。

【0005】

そこで従来からハードディスクと同様に磁性膜上に耐摩耗性の保護膜、さらにその上に潤滑膜を形成し、潤滑性と耐摩耗性を高める検討が行われている。しか

しながらフロッピーディスクではこのようなハードディスクと同様な保護膜や潤滑膜を形成しても、走行耐久性を向上させる効果はあるものの、必ずしも十分な実用信頼性を得ることができていない。これはハードディスクの場合、ディスクの回転数を増加させるとヘッドに働く浮上力の効果でヘッドが浮上し、ヘッドとハードディスクが接触しない状態で使用されるのに対し、フロッピーディスクではディスクの回転数を増加させてもディスクの振動（面ぶれ）が大きいため、ヘッドが安定に浮上することができず、高速回転時においてもヘッドとフロッピーディスクが頻繁に接触してしまうためである。

【0006】

従ってフロッピーディスクで走行耐久性を高め、実用信頼性を確保するためには

- (1) 潤滑性に優れる潤滑膜
- (2) 耐摩耗性に優れる保護膜
- (3) ヘッドとディスクが接触しても高い摩擦力を発生させない制御された表面粗さ
- (4) 接触の頻度を少なくするための少ない面ぶれ

を確保することが必要となる。特に潤滑膜と保護膜はハードディスクで使用されるものよりも接触摺動における耐久性の高いものが要求される。

【0007】

耐耗性に優れる保護膜としてはハードディスクや蒸着等によって形成した金属薄膜型磁性層を有するビデオテープの保護膜として使用されているダイヤモンド状炭素（DLC）と呼ばれる炭素と水素からなる非晶質炭素膜が最も一般的である。ダイヤモンド状炭素は作製が比較的容易であり、硬質かつ摩擦力が低く、焼き付きを生じにくい等の優れた特徴を有している。しかしながら、一般に用いられている炭素と水素を含むダイヤモンド状炭素をフロッピーディスク用の保護膜として用いても十分な耐久性が得られないことがわかった。これはダイヤモンド状炭素を保護膜とした場合、ヘッドとディスクが繰り返し接触することによって徐々に摩擦力が上昇し、ダイヤモンド状炭素膜の破壊または磁性膜の破壊が発生し、引っかき傷状の傷が生じるものと考えられる。

【0008】

摩擦力の上昇を抑制するためには潤滑剤の構造および潤滑剤と保護膜の吸着性、保護膜の表面処理、保護膜の特性などの様々な改良法が考えられるが、潤滑剤や保護膜が多少消耗、摩耗しても低い摩擦力を維持するためには保護膜自体の摩擦係数低減が最も有効な手法であると考えられる。例えばハードディスクの保護膜を改質する方法としては、ダイヤモンド状炭素を構成する炭素、水素に加え第三の元素を添加する方法があり、なかでも窒素を添加する窒素添加ダイヤモンド状炭素は摩擦力を低減させる効果があることが報告されている。窒素添加ダイヤモンド状炭素やその作製法は例えば特開平 1 0 - 1 4 3 8 3 6 号公報、特開平 9 - 2 8 8 8 1 8 号公報、特開平 8 - 1 0 6 6 2 9 号公報、特開平 7 - 3 3 4 8 3 0 号公報、特開平 6 - 3 3 3 2 3 1 号公報、特開平 1 - 3 2 0 6 2 2 号公報、U S P 5 7 7 6 6 0 2 等の開示されている。

【0009】

一方、前述のフロッピーディスクと摺動する磁気ヘッドは一般的に浮上および接触状態を制御するためのスライダーに搭載されている。フロッピーディスクのスライダーはハードディスクドライブに使用されているスライダーと同様に $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ 等のセラミックスによって作られているが、特開平 8 - 4 5 0 4 5 号公報等に記載されているハードディスクドライブのスライダーのように、スライダー表面に炭素保護膜を形成していない。これは従来の薄膜塗布型フロッピーディスクを磁気記録媒体として用いる場合は、高硬度炭素保護膜を設けても、この保護膜がフロッピーディスクとの摺動によって短時間で摩耗してしまい、その効果が非常に小さいことが原因と考えられる。

【0010】

ハードディスクドライブのスライダーの表面はディスクの回転によって発生する空気流によって安定して浮上するように作製されているが、フロッピーディスクの場合はハードディスクの場合と異なり、安定した浮上が得られ難いため、非常に軽微な接触摺動となるように作製されている。したがって媒体の摩耗のみならず、ヘッドやスライダーの摩耗もシステムの信頼性を評価する上で非常に重要である。ヘッドが摩耗すると記録再生が困難になるし、またスライダーが摩耗す

ると摩耗によって生じた粉体がヘッドとディスクの間に進入することで記録信号の読み取り時に読み取りエラーとなったり、さらにはフロッピーディスクに傷を発生する等の障害を発生する。

【0 0 1 1】

【本発明が解決しようとする課題】

上記のようなディスクとヘッドの摩耗の問題は従来のフロッピーディスクシステムより記録密度を向上させた大容量フロッピーディスクを用いた磁気記録方式の場合は実用信頼性を確保する上で非常に重要であり、特にフロッピーディスクに金属薄膜型のフロッピーディスクを使用しようとする、この問題の解決は非常に困難であった。そこで本発明はこの課題に対して、金属薄膜型フロッピーディスクを用いる高記録密度のフロッピーディスクを用いた磁気記録方式において十分な実用信頼性を確保しようとするものである。

【0 0 1 2】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記課題は可撓性支持体の両面に少なくとも強磁性金属薄膜、炭素保護膜を積層した構成のフロッピーディスクを磁気記録媒体とし、この磁気記録媒体に対してヘッドまたはスライダ表面に炭素保護膜を設けたフロッピーディスク装置で磁気信号の記録再生を行うことを特徴としたフロッピーディスクによる記録方式によって解決できることがわかった。

また、本発明はフロッピーディスクの炭素保護膜の硬度が、ヘッドまたはスライダ表面の炭素保護膜の硬度よりも低い場合に効果が大きく、特にフロッピーディスクの炭素保護膜の微小硬度が20 GPaから40 GPaの範囲であり、かつヘッドまたはスライダ表面の炭素保護膜の微小硬度が30 GPa以上である場合にこの効果は顕著なものとなる。さらにはフロッピーディスクの炭素保護膜が少なくとも炭素、水素、窒素を含有する炭素保護膜であり、ヘッドまたはスライダ表面の炭素保護膜が少なくとも炭素、水素を含有する保護膜を用いる場合に効果が大きいことがわかった。

【0 0 1 3】

すなわち、フロッピーディスクを用いた磁気記録方式において、可撓性支持体

の両面に、少なくとも一方に強磁性金属薄膜、炭素保護膜を積層したフロッピーディスクを磁気記録媒体とするとともに、ヘッドまたはスライダー表面に炭素保護膜を設けたフロッピーディスク装置で磁気信号の記録再生を行うフロッピーディスクを用いた磁気記録方式である。

フロッピーディスクの炭素保護膜の硬度がヘッドまたはスライダー表面の炭素保護膜の硬度よりも低いフロッピーディスクを用いた前記の磁気記録方式である。

【0014】

フロッピーディスクの炭素保護膜が炭素、水素、窒素を含有する炭素保護膜であり、ヘッドまたはスライダー表面の炭素保護膜が炭素、水素を含有する保護膜である前記の磁気記録方式である。

また、フロッピーディスクを用いた磁気記録方式において、フロッピーディスクの炭素保護膜の微小硬度が20GPaから40GPaの範囲であり、ヘッドまたはスライダー表面の炭素保護膜の微小硬度が30GPa以上である前記のフロッピーディスクを用いた前記の磁気記録方式である。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明のフロッピーディスクを用いた磁気記録方式は、可撓性支持体の少なくとも一方に強磁性金属薄膜、炭素保護膜を積層した構成のフロッピーディスクを磁気記録媒体とし、この磁気記録媒体に対してヘッドまたはスライダー表面に炭素保護膜を設けたフロッピーディスク装置によって記録信号の記録再生を行うこととしたフロッピーディスクを用いた磁気記録方式である。このフロッピーディスクを用いた磁気記録方式は、前記ディスクとヘッドの組み合わせの効果によって高い実用信頼性を達成するものであり、どちらか一方が欠けると本発明の効果は得られなくなる。

【0016】

本発明のフロッピーディスクを用いた磁気記録方式においてはフロッピーディスクとヘッドまたはスライダーを接触して摺動する場合、ディスクの炭素保護膜とヘッドまたはスライダーの炭素保護膜の間に潤滑剤が存在した状態の摩擦となる。一部の炭素同士の摩擦は非常に摩擦係数が低く、摩耗量が少ないことが知ら

れており、本発明のフロッピーディスクを用いた磁気記録方式ではこのような良好な摺動状態が達成されるものと考えられる。また、フロッピーディスクの潤滑剤はディスクとヘッドの両方の表面において化学的に不活性な炭素と接するため、化学的な分解を受けにくく、長期間にわたってその潤滑効果を維持することができる。

【0017】

本発明において、フロッピーディスクの炭素保護膜が無かったり、シリカ等の他の保護膜を使用した場合にはディスク表面またはヘッドの炭素保護膜の摩耗が進行し、ディスクの傷やヘッド出力の低下などの故障を短時間うちに発生しやすくなる。またヘッドの炭素保護膜が無かったり、シリカなどの保護膜を使用した場合には、フロッピーディスクの炭素保護膜の摩耗と潤滑剤の分解が顕著となり、ディスクの寿命が非常に短くなってしまうことが多い。

【0018】

本発明の効果はフロッピーディスクの炭素保護膜の硬度が、ヘッドまたはスライダー表面の炭素保護膜の硬度よりも小さい場合に大きく、特にフロッピーディスクの炭素保護膜の微小硬度が20 GPaから40 GPaの範囲であり、かつヘッドまたはスライダー表面の炭素保護膜の微小硬度が30 GPa以上である場合にこの効果は顕著なものとなる。フロッピーディスクとヘッド保護膜が同一の炭素保護膜の場合は、極わずかであるものの炭素保護膜の摩耗が進行し、長期間の使用によって同一部分での摺動時間がディスクと比較して相対的に長いヘッドの保護膜が、ディスクより先に摩耗して消失することがある。そこでヘッド保護膜の硬度をフロッピーディスク保護膜の硬度よりも高くすることでヘッド保護膜の寿命を延ばすことができるためである。

【0019】

さらにフロッピーディスクの炭素保護膜の微小硬度を20 GPaから40 GPaの範囲とし、かつヘッドまたはスライダー表面の炭素保護膜の微小硬度を30 GPa以上とした場合には、それぞれの保護膜が十分な耐摩耗性を達成できるために、フロッピーディスクの実用信頼性を著しく高めることができる。それぞれの保護膜の微小硬度が20 GPaよりも小さい場合には耐摩耗性が不十分のため

に、保護膜の摩耗が進行し、フロッピーディスクの寿命が短くなることがある。またフロッピーディスクの保護膜の微小硬度を 40 GPa よりも大きくするとヘッドの保護膜の寿命を短くしたり、摩擦係数の増加による磁性膜の剥離等が生じることがある。

【0020】

本発明における微小硬度の測定方法を以下に説明する。

微小硬度の測定は、先端稜角 90° 、先端曲率半径 $35\sim 50\text{ nm}$ の三角錘型ダイヤモンド圧子を、磁気記録媒体の基板面に垂直に炭素保護層に押し当て、圧子の炭素保護層へのもぐり込み深さが $10\sim 25\text{ nm}$ の大きさとなる最大荷重を印加し、荷重を 0 にまで徐々に戻す操作を行い、この時の最大荷重 P を圧子接触部の投影面積 A で除した値 P/A を硬さとするものである。

圧子による荷重および変位の測定は、2枚の電極間に圧子に結合したピックアップ電極を取り付け、ピックアップ電極の動きに伴う静電容量の変化を測定することによって、荷重と変位を精密に測定することができる。

【0021】

具体的には、圧子接触部の投影面積 A は、押し込み試験によって得られた深さ-荷重曲線のうち、徐荷曲線の初期 30% を直線に近似して外挿し、深さ軸と交差する点を圧子接触部の接触深さ d とし、圧子の形状より d の関数として求められる。

なお、測定装置の較正は、標準試料として溶融石英に押し込んだ結果得られる硬さが $9\sim 10\text{ GPa}$ となるようにすることによって行うことができる。

以上のような測定方法によって、圧子のもぐり込み深さが $10\sim 25\text{ nm}$ である時に得られる微小硬度を測定したものである。

【0022】

本発明において炭素保護膜とは炭素を中心に窒素や酸素など他の原子を含有しても良い広義の炭素保護膜である。この様な炭素保護膜の中でもフロッピーディスクの炭素保護膜としては炭素、水素、窒素を中心とした炭素保護膜、ヘッドまたはスライダ表面の炭素保護膜としては炭素、水素を中心とした炭素保護膜を用いる場合にはさらにフロッピーディスクの実用信頼性を高めることができる。

このような素材を用いることによってフロッピーディスクの保護膜は高硬度かつ低摩擦力を達成することができ、ヘッドの保護膜はディスクの保護膜を上回る硬度の硬質な保護膜とすることができる。この保護膜の組み合わせとすることで著しく低い摩擦かつ著しく高い耐摩耗性を得ることができる。

【0023】

本発明のフロッピーディスクに使用する保護膜およびヘッドまたはスライダーに使用する炭素保護膜としては、一般的なアモルファス炭素膜やグラファイト膜、ダイヤモンド膜などが使用できる。なかでもダイヤモンド状炭素膜(DLC膜)と称されるアモルファス炭素膜は容易に高硬度の保護膜を作製することができ、製造条件によって硬度や摩擦係数といった特性を容易に制御できるため、本発明の炭素保護膜として好適である。

【0024】

ダイヤモンド状炭素膜は、一般的には炭素と水素から構成され、微視的には炭素炭素結合が sp^2 結合であるクラスターと sp^3 結合であるクラスターの混合物である。さらに炭素と水素の他に窒素、酸素、ケイ素、金属元素、希ガス類元素など含有させ、硬度や摩擦係数を調整することができる。ダイヤモンド状炭素膜は緻密で高硬度であり、表面性が良好であることが特徴である。ダイヤモンド状炭素膜はラマン光分光分析によって測定した場合、 1540 cm^{-1} 付近にいわゆるGピークと呼ばれるメインピークが、 1390 cm^{-1} 付近にいわゆるDピークと呼ばれるショルダー状の部分が検出されることによって確認することができる。

ダイヤモンド状炭素膜等の炭素膜はスパッタリング法、CVD法、IBD(イオンビームデポジション)法などで作製できる。

【0025】

スパッタリング法で炭素膜を製造する場合にはグラファイトなどの炭素材をターゲットとしてアルゴン等の希ガスの他に必要に応じて水素、メタン等の炭化水素、窒素などの反応性気体を導入し、スパッタリング法によって基板となる強磁性金属薄膜上に炭素膜を堆積させる。スパッタリング法としては一般的なDCスパッタリング法、RFスパッタリング法、ECRスパッタリング法などを使用

することができる。また硬度を高めるために、基板にバイアス電圧を印加しても良い。スパッタリング法は簡単に炭素膜を製造できるが、高硬度の膜を得ることが難しく、20 nm以下の薄膜では耐摩耗性が不十分となる場合がある。

【0026】

また炭素保護膜の硬度を高めるため、バイアス電圧を印加しても良い。炭素保護膜を形成するCVD法のなかでもプラズマCVD法が最も好ましい。プラズマCVD法は高硬度でピンホールの少ない良質の炭素膜を高速で製造することが可能であり、プラズマCVD法で製造した炭素膜は10 nm以下の超薄膜でも摺動特性を改良できる。このためこの方法は本発明のフロッピーディスク保護膜、ヘッドまたはスライダ保護膜の製造方法として非常に適した手法である。プラズマ源としては、RFプラズマ、ECRプラズマ等が使用できる。

【0027】

IBD法で炭素膜を製造する場合にはメタン、エタン、アセチレン等の炭化水素と、これに水素ガス、窒素ガス、希ガス等の所望の気体を加えて、イオン源によってイオン化し、生成した炭化水素イオンを負バイアスを印加した基板となる強磁性金属薄膜状に堆積する。IBD法では非常に硬質な炭素膜を得ることができるため本発明のフロッピーディスク保護膜、ヘッドまたはスライダ保護膜の製造方法として適している。

【0028】

以上に様な炭素保護膜の作製方法の中で最も本発明に適する方法はプラズマCVD法である。この方法では磁性膜に負バイアス電圧を印加することで、反応気体中の炭化水素が分解して生成する水素イオンおよび希ガスイオンによるエッチング効果を高めているため、硬質のダイヤモンド状炭素膜を作製できる。磁性膜に印加するバイアス電圧は、-100 Vから-500 V程度の電圧である。

【0029】

印加するバイアスが大き過ぎると、すなわち電圧の絶対値が大きくなり過ぎると保護膜中の希ガス含有率が高くなり、保護膜の内部応力が高くなり、膜の剥離を起こしやすくなる。逆にバイアス電圧が低すぎると、エッチング効果が低くなるため、膜中の水素および窒素の含有率が高くなり、硬度が著しく低下する。

またプラズマを挟んで基板と対向する位置に正バイアス電圧を印加してバイアス勾配を高めるとさらにバイアス電圧の印加の効果が得やすくなる。

また保護膜を形成する際の基板温度は高温にするよりも室温の方が若干硬度が高くなり、また基板に対して熱による損傷を与える可能性が小さくなるために好ましい。

【 0 0 3 0 】

プラズマCVD法で炭素保護膜を作製する際に使用する原料ガスはエチレン、アセチレン、メタン、エタン、ベンゼン、トルエン等の炭素と水素からなる炭化水素類が主に使用される。さらには窒素やアルゴン、ヘリウムなどの希ガスを混合して使用することができる。炭化水素ガスの炭素と水素の含有率を変えることによって保護膜の特性を変えることができる。

【 0 0 3 1 】

また、本発明のフロッピーディスクの保護膜は炭素膜の中でもダイヤモンド状炭素膜が好ましく、さらには窒素を含有したダイヤモンド状炭素膜、すなわち窒素含有気体の存在下で、炭化水素を原料として作製した硬質炭素膜である。

ダイヤモンド状炭素膜に窒素を導入することによって、硬度は若干減少するものの、膜の摩擦係数を減少させることができるため、本発明のフロッピーディスクを用いた磁気記録方式の実用的な特性を著しく改善することができる。

【 0 0 3 2 】

プラズマCVD法によって作製した炭素保護膜は基材に対する密着性に優れるが、保護膜を作製する前に基材表面を希ガスや水素ガスによるグロー処理などによって清浄化することで高い密着性を確保することができる。またスライダ材として使用されている Al_2O_3-TiC 等のセラミックスに対しては密着性が若干劣ることが知られており、この場合にはケイ素またはその酸化物や窒化物などの中間層を形成することで密着性をさらに高めることができる。

また、炭素保護膜の厚みは膜厚が厚いと電磁変換特性の悪化や強磁性金属薄膜に対する密着性の低下が生じ、膜厚が薄いと耐磨耗性が不足するために、膜厚は2nmから30nmが好ましく、5nmから20nmが特に好ましい。

【 0 0 3 3 】

特に好ましいフロッピーディスク保護膜は炭素、水素、窒素、希ガス類元素より構成され、炭素の含有率が60～70 at m %、水素の含有率が25～35 at m %、窒素の含有率が0.5～8.0 at m %、希ガス類元素の含有率が0.5～1.2 at m %の比率で構成されるものである。これらの元素含有率はラザフォード後方散乱法などの手法によって測定することができる。

【0034】

窒素は含有率が0.5 at m %より少ないと摩擦係数が増加し、8.0 at m %より多いと硬度が低下する。より好ましい含有率は2～5 at m %である。希ガス類元素の含有率が0.5 at m %より少ないと硬度が低下し、1.2 at m %より多いと内部応力が高くなって膜の剥離を起こしやすくなる。より好ましい含有率は0.5～1.0 at m %である。炭素の含有率が60 at m %より少ない場合、70 at m %よりも多い場合には硬度が低下する。より好ましい含有率は64～67 at m %である。水素の含有率が25 at m %より少ないと硬度が低下し、35 at m %より多いと摩擦係数が増加する。より好ましい含有率は28～33 at m %である。

本発明のヘッドまたはスライダーの保護膜は炭素膜の中でもダイヤモンド状炭素膜またはダイヤモンド膜が好ましく、より好ましくはダイヤモンド状炭素膜である。

【0035】

ヘッドまたはスライダーの保護膜の硬度はフロッピーディスク保護膜の硬度より高いものが好ましく、このように硬度を調整することで、ヘッド保護膜の寿命を延ばすことができる。さらにヘッドまたはスライダーの保護膜の硬度は、30 GPa以上であることが好ましい。保護膜の厚みは膜厚が厚いと電磁変換特性の悪化や密着性の低下が生じ、膜厚が薄いと耐摩耗性が不足するために、膜厚1 nmから30 nmが好ましく、2 nmから10 nmが特に好ましい。

【0036】

特に好ましいヘッドまたはスライダー保護膜は炭素、水素、希ガス類元素から構成され、炭素含有率が50～80 at m %、水素含有率が20～50 at m %、希ガス類元素の含有率が0.5～1.2 at m %の比率で構成されるものである。

。これらの元素含有率はラザフォード後方散乱法などの既知の手法によって測定することができる。

【0037】

水素の含有率が20atm%より少ないと硬度が低下し、50atm%より多いと摩擦係数が増加する。より好ましい含有率は35～45atm%である。また、希ガス類元素が0.5atm%より少ないと硬度が低下し、1.2atm%よりも多いと内部応力が高くなって膜の剥離を起こしやすくなる。より好ましい含有率は、5～1.0atm%である。

【0038】

また、フロッピーディスクの可撓性非磁性支持体としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレートなどの厚さ20～100 μ mフィルムが使用できる。高い電磁変換特性を確保するために磁性膜面の表面粗さはRaで2nm以下であり最大表面粗さR_{max}は60nm以下が好ましい。

【0039】

しかしながら支持体の磁性膜面の表面性が上記の支持体ほど平滑でない場合はフィルムの磁性膜面にまず平滑化を目的とした下塗り膜を作製する必要がある。この場合、下塗り膜の素材としては平滑化効果が高い熱硬化型イミドや熱硬化型シリコーン樹脂を用いることが好ましい。この下塗り膜の厚みとしては0.1～3 μ mが好ましい。熱硬化性樹脂は例えばエポキシ基を有するシランカップリング剤を含むモノマーや分子末端に不飽和結合を有する熱硬化型イミドモノマーを塗布した後、熱硬化させる方法によって作製できる。

また、フロッピーディスク表面に高さが非常に低い微小突起を設けることによって、媒体と摺動部材との真実接触面積を低減し、摺動特性を改善しても良い。

【0040】

このような微小突起構造を作製する方法としてはシリカ粒子を塗布する方法、エマルジョンを塗布して有機物の突起を形成する方法などが使用できるが、耐熱性を確保するためシリカ粒子を用いることが好ましく、球状シリカ粒子を用いることが特に好ましい。また突起をフィルム表面に固定するためにバインダーを用い

ることも可能であるが、耐熱性を確保するため、十分な耐熱性を有する樹脂が好ましく、このような素材としては熱硬化性イミドや熱硬化性シリコン樹脂を用いることが特に好ましい。

【0041】

この微小突起の高さは5～60nm、好ましくは10～30nmであり、その密度は0.1～100個/ μm^2 であり、好ましくは1～30個/ μm^2 である。微小突起の高さが高すぎると記録再生ヘッドと媒体のスペーシング損失が生じて電磁変換特性が劣化し、微小突起が低すぎると摺動特性の改善効果が少なくなる。微小突起の密度が0.1個/ μm^2 よりも少ない場合は摺動特性の改善効果が少なくなり、100個/ μm^2 よりも多い場合には凝集粒子の増加によって高い突起が増加して電磁変換特性が劣化する。またバインダーの乾燥後の塗膜厚みは20nm以下が好ましい。バインダーのが厚すぎると乾燥後にフィルム裏面と接着（ブロッキング）を生じる場合がある。

【0042】

本発明のフロッピーディスクの磁性層となる強磁性金属薄膜はスパッタリング法によって形成した膜が使用できる。強磁性金属薄膜の組成としては、コバルトを主体とした金属または合金が挙げられ、具体的にはCo-Cr、Co-Ni-Cr、Co-Cr-Ta、Co-Cr-Pt、Co-Cr-Ta-Pt、Co-Cr-Pt-Si、Co-Cr-Pt-B等が使用できる。特に電磁変換特性を改善するためにCo-Cr-Pt、Co-Cr-Pt-Taが好ましい。磁性層の厚みは10～30nmとするのが望ましい。またこの場合磁性膜の静磁気特性を改善するための下地膜を設けることが好ましい。

【0043】

下地膜の組成としては、金属または合金などが挙げられ、具体的にはCr、V、Tr、Ta、W、Si等またはこれらの合金を使用することができ、なかでもCr、Cr-Ti、Cr-Vが特に好ましい。この下地膜の厚みとしては5nm～50nmであることがこのましい。また、より好ましくは10nm～30nmである。さらに下地膜の結晶配向性を制御するために、下地膜の下にシード層を用いることが好ましく、具体的にはTa、Mo、W、V、Zr、Cr、Rh、H

f、Nb、Mn、Ni、Al、Ru、Ti、またはこれらの合金、特に好ましくはTa、Cr、Tiまたはこれらの合金であり、厚みは、15～60nmである。またスパッタリング法で磁性膜を作製する場合には、基板を加熱した状態で成膜することが好ましく、加熱温度は20℃ないし300℃であり、より好ましくは150℃ないし250℃である。

【0044】

本発明のフロッピーディスクは、走行耐久性および耐食性を改善するため、上記保護膜上に潤滑膜を作製することが好ましい。潤滑剤としては炭化水素系潤滑剤、フッ素系潤滑剤、極圧添加剤などが使用できる。

炭化水素系潤滑剤としてはステアリン酸、オレイン酸等のカルボン酸類、ステアリン酸ブチル等のエステル類、オクタデシルスルホン酸等のスルホン酸類、リン酸モノオクタデシル等のリン酸エステル類、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等のアルコール類、ステアリン酸アミド等のカルボン酸アミド類、ステアリルアミン等のアミン類などが挙げられる。

【0045】

フッ素系潤滑剤としては上記炭化水素系潤滑剤のアルキル基の一部または全部をフルオロアルキル基、もしくはパーフルオロポリエーテル基で置換した潤滑剤が挙げられる。パーフルオロポリエーテル基としてはパーフルオロメチレンオキシド重合体、パーフルオロエチレンオキシド重合体、パーフルオロ-*n*-プロピレンオキシド重合体 ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$)_{*n*}、パーフルオロイソプロピレンオキシド重合体 ($\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$)_{*n*}、またはこれらの共重合体等である。またフォスファゼン環にフッ素またはフッ素化アルキル基を導入した化合物も熱的、化学的に安定であり使用することができる。

【0046】

極圧添加剤としてはリン酸トリラウリル等のリン酸エステル類、亜リン酸トリラウリル等の亜リン酸エステル類、トリチオ亜リン酸トリラウリル等のチオ亜リン酸エステルやチオリン酸エステル類、二硫化ジベンジル等の硫黄系極圧剤などが挙げられる。

【0047】

また本発明で利用できる防錆剤としてはベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、プリン、ピリミジン、テトラザインデン環化合物等の窒素含有複素環類およびこれらの母核にアルキルまたはフルオロアルキル側鎖等を導入した誘導体、ベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、チオウラシル化合物等の窒素および硫黄含有複素環類およびこの誘導体等が挙げられる。

【0048】

上記潤滑剤は単独もしくは複数、さらには防錆剤を添加して使用する。これらの潤滑剤を保護膜上に付与する方法としては潤滑剤を有機溶剤に溶解し、ワイヤー法、グラビア法、スピンコート法、ディップコート法、スプレーコート法等で塗布するか、真空蒸着法によって付着させればよい。潤滑剤の塗布量としては $1 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ が好ましく、 $2 \sim 20 \text{ mg/m}^2$ が特に好ましい。

【0049】

本発明のフロッピーディスクは上記のウェブ状、シート状、円盤状のフロッピーディスク原反をドーナツ状のディスク形態に打ち抜いて使用する。このときのディスクの大きさは、1. 8型、2. 5型、3. 5型、3. 7型、5型等の任意の大きさのものを使用することができる。

【0050】

本発明で使用するディスク厚みは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $30 \mu\text{m} \sim 80 \mu\text{m}$ である。 $30 \mu\text{m}$ よりも厚みが薄い場合には静的なカールや変形量が大きくなり、 $80 \mu\text{m}$ よりも厚い場合には、ヘッドとディスクが接触したときの衝撃を緩和できなくなる。

【0051】

本発明のフロッピーディスクを用いた磁気記録方式で使用するヘッドはハードディスクドライブで使用されているインダクティブヘッド、磁気抵抗素子を用いたMRヘッドが使用できる。記録密度を高めるため、再生ヘッドにMRヘッドを使用することが好ましい。また、一般的なMRヘッドの他にG-MRヘッド、デュアルストライプ型MRヘッド等が使用できる。なかでもデュアルストライプ型MRヘッドはヘッドの構造によってサーマルアスペリティーの発生を軽減させることができるので本発明のフロッピーディスクシステムに好適である。

【0052】

ヘッドを取り付けたスライダーはハードディスクドライブで使用されるものと同様な構造のものが使用できる。例えばテーパフラット型の正圧スライダーやこのレールにスロットを設けたもの、トライパッドスライダ、負圧スライダー等が使用でき、なかでもテーパフラット型の正圧スライダーやこのレールにスロットを設けたものがフロッピーディスクと組み合わせた場合、ディスクの面ぶれの影響を受け難いため好ましい。スライダーは例えば Al_2O_3-TiC 、アルミナ、ジルコニア、 $CaTiO_3$ 等のセラミックスを材料として作製したものである。このスライダー上に本発明の炭素保護膜を設ける際には、前述のように密着性を改善するためケイ素またはその酸化物や窒化物等の中間層を設けることが好ましい。この中間層の厚みは1～5 nm程度が好ましい。またスライダーの大きさはハードディスクで使用される一般的な大きさのものが使用できる。なかでもディスク振動への追従性や入手の容易性からは、いわゆるナノスライダー（50%スライダー）、ピコスライダー（30%スライダー）と呼ばれる大きさのものが好適である。

【0053】

ヘッドおよびスライダーを作製する方法としては、ハードディスクドライブ用ヘッドの製造方法と同様の方法を用いて製造することができる。例えば Al_2O_3-TiC 等のスライダー材料の基板上に多数のヘッド素子をスパッタリング法などで一度に形成し、この基板からスライダーを切り出し洗浄した後、スライダーの摺動面表面に密着層および炭素保護膜を形成し、さらに浮上を制御するための表面形状をイオンミリング等で形成する方法等が挙げられる。

【0054】

スライダーに適切な加重を付与しながらディスク振動に追従させるためにバネ状の部材等からなるサスペンション機構もハードディスクドライブと同様な形式のものが使用できる。なかでも、その適正加重が9.8～58.8 mN（1～6 gf）程度の加重のものが適している。加重が9.8 mNよりも軽いと、ヘッドはディスクから跳躍しやすくなり、再生信号のドロップアウトを発生する。逆に加重が58.8 mNよりも重いディスクが摩耗しやすくなり、ディスクの寿命が

短くなってしまう。

【0055】

またヘッド駆動機構としてはいわゆるインライン型のものとトランスバース型のものの両方が使用できるが、ディスク径が3.5型といった比較的大きい場合にはトランスバース型が好ましい。これはトランスバース型のヘッド駆動機構を用いることによってシェルのヘッド窓を小さくすることができ、これによってディスクの面ぶれを軽減することができるからである。本発明では2つのヘッドをフロッピーディスクの表裏の両面に対して対称となるように組み合わせて使用する。

【0056】

本発明のフロッピーディスクカートリッジを形成するシェルとしては、ABS樹脂などが使用できる。また内部のディスクを保護するため、想定される外力に対し、大きく変形しない強度が必要である。また回転時の振動を防止するため、ディスクサイズと回転数に応じた強度と構造にすることが好ましい。

【0057】

上側シェルと下側シェルで形成される内部空間幅は0.5～2.0mmの範囲であることが好ましい。これより狭いと回転中もフロッピーディスクとシェルもしくはライナーが強く接触し、ディスクの摩耗が顕著となる。これより広いとディスクの回転を規制する効果が少なくなる。

【0058】

シェル内側のフロッピーディスクと接触する表面にはフロッピーディスクのクリーニング、フロッピーディスクとシェルの接着防止のため、ライナーが設けられることが好ましい。ライナーの素材としては、レーヨン繊維、ポリノジック繊維、キュブラ繊維、アセテート繊維等のセルロース系繊維を中心としてポリエステル系繊維、アクリル系繊維を配合した不織布を使用することができる。またライナーには防錆剤、潤滑剤、制電剤、防かび剤などが含有されていても良い。

【0059】

本発明におけるディスクの回転数は2000rpm以上、好ましくは2500rpmないし7200rpmの範囲である。回転数が低すぎるとヘッドに働く浮

上力が小さく、ディスクとヘッドの接触頻度が著しく高くなって、寿命が低下するとともに、高密度記録に必要なデータ転送速度が低くなり好ましくない。また回転数が高すぎると、ディスクの振動に周期が1周期ではない振動が発生し、ヘッドがディスクに追従できなくなるため、エラーレートが悪化したり、ディスクが摩耗しやすくなる。

【0060】

【実施例】

以下に実施例、比較例を示し本発明を説明する。

実施例および比較例

(フロッピーディスクの作製)

両面の最大突起粗さが200nm、厚み50 μ mのポリイミドフィルムの両面に熱硬化型イミド樹脂(丸善石油化学社製 BAN I-NB)をディップコート法で塗布した後、250℃で12時間焼成し、膜厚1.7 μ mの下塗り膜を作製した。

さらに下塗り膜上に粒子径18nmのオルガノシリカゾルをディップコート法で塗布した後、250℃で1時間乾燥して、下塗り膜表面に微小突起を形成した。形成した微小突起の密度は10個/ μ m²であった。

【0061】

次にこの支持体をホルダーに挟み込んだ状態でスパッタリング装置に設置し、支持体を200℃に加熱しながら、DCマグネトロンスパッタリング法でCr-Ti下地膜を30nm成膜し、引き続きCo-Cr-Pt磁性膜を25nm成膜した。

この下地膜、磁性膜は支持体の両面に対して成膜した。さらにこの磁性膜表面をアルゴングローによって清浄化処理した後、この上に表1記載の成膜条件でRFプラズマCVD法によって厚み20nmの保護膜を成膜した。

次にこの試料をホルダーから取り出し、保護膜上にパーフルオロポリエーテル系潤滑剤(アウジモント社製 FOMBL I-N Z-DOL)をフッ素系溶剤(住友スリーエム社製 HFE-7200)に溶解した溶液をディップコート法で塗布して厚み1nmの潤滑膜を作製した。そしてこの試料を3.7型の磁気ディス

ク形状に打ち抜き、シェルに組み込んでフロッピーディスクを作製した。

【0062】

（磁気ヘッドの作製）

磁気記録信号の再生素子にMR素子を用いたMRヘッドを搭載したテーパフラット2レール型の Al_2O_3-TrC スライダー（ナノスライダー）の摺動面表面をアルゴングローで清浄化した後、密着層としてケイ素膜をDCマグネトロンスパッタリング法で厚みが5nmとなるように作製した後、この上に表1記載の成膜条件でRFプラズマCVD法によって厚みが10nmとなるように炭素保護膜を成膜した。

このスライダーをサスペンションに取り付け、トランスパース型のヘッド駆動機構を有する磁気ヘッドを作製した。

【0063】

（硬度測定用試料）

フロッピーディスクおよび磁気ヘッドとは別に硬度測定用試料を作製した。この試料は鏡面研磨された単結晶シリコン基板をアルゴングローで清浄化した後、フロッピーディスクおよびスライダーの保護膜と同様の条件で、膜厚が0.1μmとなるように作製した。

【0064】

（走行耐久評価）

表1記載の成膜条件で炭素保護膜を形成したフロッピーディスクおよび磁気ヘッドを表2の組み合わせで使用し、フロッピーディスクの中心からの半径位置32mmのトラックにおいて走行耐久テストを行った。試験は1分サイクルでディスクの両面について12MHzの信号を記録-再生を繰り返し、再生出力が初期出力の-6dBに減衰するまでの時間を評価した。試験は最大300時間までだった。加重は34.3mN、評価環境は23℃10%RHとした。結果は表2に併せて示した。

【0065】

（保護膜の硬度測定）

硬度測定用の試料について以下の微小硬度計による押し込み試験を行い、硬度

を求めた。

微小硬度測定装置：TRIBOSCOPE（HYSITRON社）を用いて、

圧子：ダイヤモンド製圧子

先端稜角 90° 、先端曲率半径 $35 \sim 50 \text{ nm}$ （型番：T1-037）

最大荷重： $15 \mu\text{N}$

測定時間：5秒間

の条件で、測定試料を 1 cm 角に切り出し、金属板上に両面粘着テープで貼り付け、測定試料を取り付けた金属板を測定装置に取り付けて最大荷重を印加し、荷重を 0 にまで徐々に戻す操作を行い、この時の、もぐり込み量を原子間力顕微鏡（デジタルインスツルメンツ社 NanoScope II）で測定するとともに、最大荷重 P を圧子接触部の投影面積 A で除した値 P/A を硬度とし、測定結果を表 1 に示した。

【0066】

（保護膜の化学組成）

硬度測定用試料について C、H、N、および希ガス組成を X 線光電子分光分析装置（ESCA XPS）を用いてラザフォード後方散乱法によって調べた。

【0067】

【表 1】

試料	気体流量(ccm)			基板	投入電力	含有率(atm%)				硬度 (GPa)
	C_2H_4	窒素	アルゴン			炭素	水素	窒素	希ガス	
A	60	90	300	-500V	500W	60.9	28.0	9.6	1.5	28.1
B	75	75	300	-500V	500W	62.0	29.5	7.4	1.1	32.7
C	90	60	300	-500V	500W	66.6	29.2	3.3	0.9	36.9
O	90	60	300	-300V	500W	59.2	35.2	5.2	0.4	27.6
E	105	45	300	-500V	500W	64.9	31.7	2.6	0.8	37.0
F	120	30	300	-500V	500W	65.9	32.7	0.7	0.7	36.5
G	135	15	300	-500V	500W	66.4	33.0	0	0.5	38.7
H	150	1	300	-500V	500W	60.6	39.0	0	0.4	40.8
I	150	0	300	-300V	500W	57.4	42.3	0	0.3	21.5

J 150 0 300 -200V 500W 40.3 59.7 0 0.0 8.9

K 炭素保護膜無し

【0068】

【表2】

試料	フロッピーディスク の炭素保護膜の種類	磁気ヘッドの 炭素保護膜の種類	走行耐久時間 (h)
実施例 1	A	H	2 4 8
実施例 2	B	H	> 3 0 0
実施例 3	C	H	> 3 0 0
実施例 4	C	H	> 3 0 0
実施例 5	C	G	2 1 2
実施例 6	C	I	2 5 5
実施例 7	C	J	3 8
実施例 8	D	H	> 3 0 0
実施例 9	E	H	> 3 0 0
実施例 1 0	F	H	> 3 0 0
実施例 1 1	G	H	2 8 9
実施例 1 2	H	H	9 8
実施例 1 3	H	C	5 9
実施例 1 4	I	H	9 8
実施例 1 5	J	H	4 4
比較例 1	C	K	1 2
比較例 2	K	H	0
比較例 3	K	K	0

【0069】

以上のようにフロッピーディスクおよび磁気ヘッドに炭素保護膜を設けたものは、フロッピーディスクあるいは磁気ヘッドのいずれかに炭素保護膜を設けなかった組み合わせのフロッピーディスクを用いた記録方式に比べて、大幅に走行耐久性が劣ることがわかる。

また、磁気ヘッドの炭素保護膜の硬度が30GPa以上かつフロッピーディスクの保護膜の硬度が20~40GPaで、磁気ヘッドの炭素保護膜の硬度がフロッピーディスクの炭素保護膜よりも大きいフロッピーディスク記録方式は特にその耐久性の向上効果が大きいことがわかる。

磁気ヘッドには炭素と水素を中心とした炭素保護膜、フロッピーディスクに炭素、水素、窒素を中心とした炭素保護膜を設けることによって、耐久性が向上することがわかる。

【0070】

【発明の効果】

本発明は、フロッピーディスクおよび磁気ヘッドの両者に炭素保護膜を設けたので、金属薄膜からなる磁性層を形成した高密度記録が可能なフロッピーディスクにあっても十分な実用信頼性を確保することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐摩耗性等が良好で実用信頼性が高いフロッピーディスクによる磁気記録方式を提供する。

【解決手段】 フロッピーディスクを用いた磁気記録方式において、可撓性支持体の少なくとも一方に強磁性金属薄膜、炭素保護膜を積層したフロッピーディスクを磁気記録媒体とするとともに、ヘッドまたはスライダー表面に炭素保護膜を設けたフロッピーディスク装置で磁気信号の記録再生を行うフロッピーディスクを用いた磁気記録方式。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社